



45364

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08L 3/10, 3/02, 3/12, 3/04		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/02599 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 21. Januar 1999 (21.01.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/03921 (22) Internationales Anmeldedatum: 26. Juni 1998 (26.06.98) (30) Prioritätsdaten: 197 29 269.0 9. Juli 1997 (09.07.97) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST RESEARCH & TECHNOLOGY DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG [DE/DE]; Brüningstrasse 50, D-65929 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BENGIS, Holger [DE/DE]; Bindingstrasse 3, D-60598 Frankfurt am Main (DE). SCHNELLER, Arnold [DE/DE]; Berliner Strasse 37, D-64409 Messel (DE). BÖHM, Gitta [DE/DE]; Im Burgfeld 243, D-60439 Frankfurt am Main (DE). SCHUTH, Silke [DE/DE]; Hauptstrasse 30, D-56412 Ruppach-Goldhausen (DE). GRANDE, Jürgen [DE/DE]; Am Hübenbusch 36, D-65812 Bad Soden (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: CA, CZ, HU, JP, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(54) Title: THERMOPLASTIC MIXTURES CONTAINING DIALDEHYDE STARCH AND NATURAL POLYMERS (54) Bezeichnung: DIALDEHYDSTÄRKE UND NATÜRLICHE POLYMERE ENTHALTENDE THERMOPLASTISCHE MISCHUNGEN (57) Abstract <p>The invention relates to homogeneous mixtures which can be processed thermoplastically into biodegradable, physiologically harmless moulded bodies, such as packaging for food or pharmaceutical products, sausage skins and similar. The inventive mixtures contain dialdehyde starch with a degree of oxidation of more than 30 % starch, said dialdehyde starch showing no iodine-starch reaction, and modified starch, water and other plasticisers, and optionally, other biopolymers and additives.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es werden homogene Mischungen beschrieben, die thermoplastisch zu biologisch abbaubaren, physiologisch unbedenklichen Formkörpern wie Verpackungen für Lebensmittel oder Pharmazeutika, Wursthäute und dgl. verarbeitet werden können. Die Mischungen enthalten Dialdehydstärke mit einem Oxidationsgrad von mehr als 30 % Stärke, die keine Jod-Stärke-Reaktion zeigt, und modifizierte Stärke, Wasser und weitere Weichmacher sowie ggf. weitere Biopolymere und Zusatzstoffe.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Beschreibung

Dialdehydstärke und natürliche Polymere enthaltende thermoplastische Mischungen

5 Die Erfindung betrifft Mischungen, die thermoplastisch zu biologisch abbaubaren Formkörpern verarbeitet werden können und die als Komponenten Dialdehydstärke, Stärke oder modifizierte Stärke, ggf. noch weitere Polymere, insbesondere Biopolymere wie Proteine sowie Weichmacher und ggf. übliche Zusätze wie Antioxidantien, Entformungsmittel, Gleitmittel, Farbstoffe und dgl. enthalten. Die Erfindung betrifft
10 ferner die Verwendung dieser Mischungen zur Herstellung von Formkörpern, welche insbesondere auf dem Gebiet der Lebensmittel und Pharmazeutika eingesetzt werden können.

15 Mit dem ständig wachsenden Umweltbewußtsein sowie den stets strenger werdenden Vorschriften hinsichtlich Abfallbeseitigung bzw. -verwertung haben die Anstrengungen, biologisch abbaubare Massen zur Herstellung von Formkörpern zu benutzen, stark zugenommen. Hinzu kommt, daß man sich mehr und mehr bemüht, dort, wo es möglich ist, anstelle von Materialien auf Erdölbasis Materialien, insbesondere Polymere auf Basis nachwachsender Rohstoffe einzusetzen. Ferner sind
20 Stoffe auf natürlicher Basis vielfach physiologisch unbedenklicher.

Stärke sowie modifizierte Stärke, allein oder auch in Mischung mit anderen Polymeren, insbesondere Biopolymeren, gehören zu den nachwachsenden Rohstoffen, die stets mehr an Bedeutung gewinnen, vor allem auch für die Herstellung von Formkörpern wie z.B. Filmen und Folien. Dabei stellen sich für den Verarbeiter eine ganze
25 Reihe von Problemen. Um durch Formgebung Stärke, modifizierte Stärke und auch Mischungen mit anderen Polymeren gut verarbeiten zu können, ist eine möglichst innige Vermischung, d.h. Homogenisierung der Komponenten erforderlich, insbesondere, wenn die Massen thermoplastisch verarbeitet werden sollen. Ferner kommt
30 es darauf an, daß die Mischung bei der Verformung genügend weichgemacht ist, um nicht zu hohe Verformungstemperaturen zu benötigen und damit eine Zerset-

zung der Komponenten in Kauf zu nehmen. Ferner soll der Formkörper nicht nur gut biologisch abbaubar sein, sondern auch eine möglichst homogene innere Struktur und gute mechanische Eigenschaften wie Festigkeit und Elastizität besitzen. Insbesondere wird wieder für die meisten Anwendungen gefordert, daß die Sprödigkeit und der Abrieb möglichst gering sind. Auch soll der Weichmacher umweltverträglich sein, d.h. biologisch abbaubar und bevorzugt physiologisch unbedenklich sein.

Es sind bereits einige Publikationen zu Formmassen auf Basis von Stärken und Proteinen mit Dialdehydstärke als Zusatz bekannt.

In der DE-OS 1470882 z.B. wird ein Verfahren zur Herstellung von transparenten Folien zur Verpackung von Lebensmitteln beschrieben. Dabei werden 2-50% Protein und 5-70% eines Weichmachers in wäßriger Lösung bei 22-50°C mit 0,01-20 Gew.-% bezogen auf die trockenen Substanzen mit einem Dialdehydpolysaccharid z.B. Dialdehydstärke versetzt. Die Dialdehydstärke dient zur Vernetzung des Proteins; es reagieren freie Aminogruppen des Proteins mit den Aldehydgruppen. Dieses Verfahren ist umständlich und verbraucht sehr viel Energie, da bei der Herstellung der Filme etwa die zehnfache Menge Wasser bezogen auf Protein eingesetzt wird, die verdampft werden muß. Außerdem wird in zwei Stufen gehärtet.

In der US-PS-5,397,834 wird eine Zusammensetzung aus 10-35 Gew.-% Proteinen und 65-70 Gew.-% Aldehydstärke beschrieben. Zur Herstellung derartiger Zusammensetzungen werden 0,5-2 Teile Protein in etwa 2-6 Teilen eines solubilisierenden Lösungsmittels, z.B. einer 75%igen wäßrigen Äthylalkohollösung gelöst. Diese Lösung wird dann mit 2-8 Teilen einer Aldehydstärke vermischt. Die Aldehydstärke soll einen niedrigen Oxidationsgrad aufweisen, vorzugsweise 10-20%, um eine effektive Vernetzung des Proteins und der Aldehydstärke zu gewährleisten. Nach dem Vermischen wird das Lösungsmittel verdampft. Diese Vorgehensweise führt erneut zu vernetzten Materialien, die sich nicht zur thermoplastischen Weiterverarbeitung eignen.

Mischungen aus Stärke bzw. modifizierter Stärke und Proteinen, bei denen ebenfalls Vernetzungsmittel, u.a. Dialdehydstärke eingesetzt werden, sind in der WO 93/19125 beschrieben. Auch hier handelt es sich um Materialien, die nicht im Umfang der vorliegenden Erfindung liegen.

5 In der US-PS 4,220,264 wird die Herstellung von Formkörpern wie Filmen aus Amylose und Amylosestärke unter Mitverwendung von Vernetzungsmitteln und einer Flüssigkeit wie Dimethylsulfoxid beschrieben. Die Menge der benötigten Flüssigkeit beträgt das etwa 10- bis 20-fache der eingesetzten Stärke. Die gemäß den Beispielen 11 und 12 erhaltenen Filme, bei denen Dialdehydstärke als Vernetzungsmittel
10 eingesetzt wird, sind allesamt brüchig.

In der EP-A1-0 599 535 schließlich wird ein Verfahren beschrieben, bei dem durch Extrusion Gemische geformt werden, die aus Stärke und einem Stärkeabbauprodukt wie einem Stärkehydrolyseprodukt mit DE-Werten (Dextrose-Äquivalent) von 1 bis
15 40, oxidierten Stärken und Pyrodextrinen bestehen. Die dabei verwendeten oxidierten Stärken weisen mit Jod die typische Stärkefarbreaktion auf. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, daß die Hydroxymethylengruppe der Stärke oxidiert ist, oder der Oxidationsgrad einer Dialdehydstärke nur sehr gering ist.

20 Obwohl bereits eine ganze Reihe von Verfahren und Zusammensetzungen für die Herstellung von Formkörpern bekannt sind, bei denen Dialdehydstärke zum Einsatz gelangt, besteht noch ein Bedürfnis nach verbesserten Verfahren und verbesserten Zusammensetzungen, mit denen sich Formkörper herstellen lassen, die gute und verbesserte Eigenschaften aufweisen und die vielseitig verwendbar sind.

25 Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, Zusammensetzungen zur Verfügung zu stellen, die Dialdehydstärke und mindestens eine weitere biologisch abbaubare Komponente auf Basis von Stärke oder modifizierter Stärke sowie Weichmachern ggf. weitere Biopolymere sowie sonstige übliche Zusätze enthalten, die einfach und wirtschaftlich herstellbar und thermoplastisch zu Formkörpern mit technisch nutzbaren
30

Eigenschaften verarbeitbar sind, die nicht die Nachteile aufweisen, die bei der Vernetzung von Stärkekomponenten auftreten, die homogen sind und die zu Formkörpern mit homogener Struktur führen.

5 Diese Aufgabe wird gelöst durch eine thermoplastische Mischung gemäß Patentanspruch 1.

Weitere vorteilhafte Ausführungsformen werden in den Ansprüchen 2 bis 10 beschrieben. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren gemäß den Patentansprüchen 11 bis 13. Vorteilhafte Verwendungen werden in den Patentansprüchen 14 bis 18 angegeben.

15 Eine Gruppe von Stärken, die im Rahmen der Erfindung zum Einsatz gelangen können, umfaßt die aus pflanzlichen Rohstoffen gewonnenen Stärken. Hierzu zählen unter anderem Stärken aus Knollen, wie Kartoffeln, Maniok, Maranta, Batata, aus Samen wie Weizen, Mais, Roggen, Reis, Gerste, Hirse, Hafer, Sorghum, aus Früchten, wie Kastanien, Eicheln, Bohnen, Erbsen, u. a. Hülsenfrüchten, Bananen, sowie aus Pflanzenmark, z.B. der Sagopalme.

20 Die im Rahmen der Erfindung verwendbaren Stärken bestehen im wesentlichen aus Amylose und Amylopektin, in wechselnden Mengenverhältnissen.

25 Besonders gute Ergebnisse erzielt man unter anderem mit Stärken aus Kartoffeln (z.B. ®Toffena der Fa. Südstärke), Mais (z.B. Maize Starch der Fa. National Starch) oder auch mit Polyglucanen, die sich durch einen perfekt linearen Aufbau der Polymere auszeichnen.

30 Die Molekulargewichte der erfindungsgemäß nützlichen Stärken können über einen weiten Bereich variieren. Einsetzbar sind als Basis der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung solche Stärken, die im wesentlichen aus einem Gemisch von Amylose und Amylopektin bestehen, mit Molekulargewichten M_w im Bereich zwi-

schen 5×10^4 und 1×10^7 . Bevorzugt werden längerkettige Polymere mit Molekulargewichten M_w zwischen 1×10^6 und 5×10^6 .

-5 Bevorzugt werden weiterhin auch lineare Stärken, vorzugsweise Polyglucane, insbesondere 1,4- α -D-Polyglucan, mit Molekulargewichten M_w im Bereich zwischen 5×10^2 und 1×10^5 , bevorzugt mit Molekulargewichten M_w zwischen 1×10^3 und 5×10^4 .

10 Neben Formmassen auf Basis von Stärken nativen pflanzlichen Ursprungs gehören zur Erfindung auch solche thermoplastischen Mischungen oder Formmassen mit Stärken, die chemisch modifiziert sind, fermentativ gewonnen werden, rekombinanten Ursprungs sind oder durch Biotransformation (Biokatalyse) hergestellt wurden. Synonym für den Begriff "Biotransformation" verwendet man auch den Begriff "Biokatalyse".

15 Unter "chemisch modifizierten Stärken" versteht die Erfindung solche Stärken, bei denen auf chemischem Wege die Eigenschaften im Vergleich zu den natürlichen Eigenschaften verändert wurden. Dies wird im wesentlichen durch polymeranaloge Umsetzungen erreicht, bei denen Stärke mit mono-, bi- oder polyfunktionellen Reagenzien bzw. Oxidationsmitteln behandelt wird. Dabei werden vorzugsweise die Hydroxygruppen der Polyglucane der Stärke durch Veretherung, Veresterung oder selektive Oxidation umgewandelt oder die Modifizierung beruht auf einer radikalisch
20 initiierten Propfcopolymerisation von copolymerisierbaren ungesättigten Monomeren auf das Stärkerückgrat.

25 Zu besonderen chemisch modifizierten Stärken gehören unter anderem Stärkeester, wie Xanthogenate, Acetate, Phosphate, Sulfate, Nitrate, Stärkeether, wie z. B. nichtionische, anionische oder kationische Stärkeether, oxidierte Stärken, wie etwa Dialdehydstärke, Carboxystärke, Persulfat-abgebaute Stärken und ähnliche Substanzen.

30 "Fermentative Stärken" sind im Sprachgebrauch der Erfindung Stärken, die durch

fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur vorkommender Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen Prozessen gewonnen werden können. Beispiele für Stärken aus fermentativen Prozessen umfassen neben anderen Gum Arabicum und verwandte Polysaccharide (Gellan Gum, Gum Ghatti, Gum Karaya, Gum Tragacauth), Xanthan, Emulsan, Rhamsan, Wellan, Schizophyllan, Polygalacturonate, Laminarin, Amylose, Amylopektin und Pektine.

Mit "Stärken rekombinanten Ursprungs" oder "rekombinante Stärken" meint die Erfindung im einzelnen Stärken, die durch fermentative Prozesse unter Verwendung in der Natur nicht vorkommender Organismen, aber unter Zuhilfenahme von gentechnischen Methoden modifizierten natürlichen Organismen, wie Pilzen, Algen oder Bakterien gewonnen werden oder unter Einschaltung und Mithilfe von fermentativen Prozessen gewonnen werden können. Beispiele für Stärken aus fermentativen, gentechnisch modifizierten Prozessen sind neben anderen Amylose, Amylopektin und Polyglucane.

"Durch Biotransformation hergestellte Stärken" bedeutet im Rahmen der Erfindung, daß Stärken, Amylose, Amylopektin oder Polyglucane durch katalytische Reaktion von monomeren Grundbausteinen, im allgemeinen oligomeren Sacchariden, insbesondere Mono- und Disacchariden, hergestellt werden, indem ein Biokatalysator (auch: Enzym) unter speziellen Bedingungen verwendet wird. Beispiele für Stärken aus biokatalytischen Prozessen sind neben anderen Polyglucan und modifizierte Polyglucane, Polyfructan und modifizierte Polyfructane.

Schließlich lassen sich auch unter Verwendung von Derivaten der einzelnen genannten Stärken vorteilhafte thermoplastische Mischungen erhalten. Dabei bedeuten die Begriffe "Derivate von Stärken²" oder "Stärkederivate²" ganz allgemein modifizierte Stärken, d. h. solche Stärken, bei denen zur Veränderung ihrer Eigenschaften das natürliche Amylose/Amylopektin-Verhältnis verändert wurde, eine Vorverkleisterung durchgeführt wurde, die einem partiellen hydrolytischen Abbau unterzogen wur-

den oder die chemisch derivatisiert wurden.

Zu den destrukturieren Stärken, die im Rahmen der Erfindung eingesetzt werden können, gehören solche, die z.B. mittels Glyzerin so homogenisiert worden sind, daß in der Röntgendiffraktion keine kristallinen Reflexe mehr auftreten und im Polarisationsmikroskop Stärkekörner oder doppelbrechende Regionen bei tausendfacher Vergrößerung nicht mehr sichtbar sind. In diesem Zusammenhang wird auf die DE-A1-3931363 verwiesen, auf deren Offenbarung sich hier ausdrücklich bezogen wird.

Die erfindungsgemäß entsprechend der Lehre von Patentanspruch 3 eingesetzten Weichmacher sind größtenteils wie z.B. Gluconsäure oder Glucuronsäure, Galacturonsäure oder auch die Zuckersäuren, käufliche Produkte. Im übrigen können sie durch entsprechende Oxidation aus den zu den Kohlenhydraten gehörenden Zucker erhalten werden. In diesem Zusammenhang wird auf das Lehrbuch der Organischen Chemie von Beyer, Walter, S. Hitzel Verlag, Stuttgart, 1991, 22. Auflage, Seiten 431-432, Absatz 2 verwiesen. Auf diese Offenbarung wird ausdrücklich bezogen.

Zu den weiteren Polymeren, die mit eingesetzt werden können, zählen vor allem Proteine wie pflanzliche Proteine, z.B. Sonnenblumenprotein, Baumwollsamenseiweiß u.dgl., aber auch Plasmaprotein, Eiweiß u. dgl..

Im Rahmen der Erfindung können 1 oder mehrere Weichmacher eingesetzt werden. Der jeweils optimale Gehalt an Weichmacher richtet sich nach den übrigen Komponenten und kann auf einfache Weise für jede Formulierung separat bestimmt werden.

Grundsätzlich sind im Rahmen der Erfindung die Begriffe Weichmachungs-, Plastifikations-, Plastifizierungs-, oder Elastifizierungsmittel gleichbedeutend mit Weichmacher.

Einsetzbar sind alle indifferenten, vorzugsweise organischen Substanzen mit im all-

gemeinen geringem Dampfdruck, welche ohne störende chemische Reaktion, vorzugsweise durch ihr Löse- und Quellvermögen, und, aber auch ohne ein solches, mit den Komponenten (A) und ggf. (B) oder (E) in Wechselwirkung treten und ein homogenes System mit diesen bilden.

-5 Die erfindungsgemäß einzusetzende Komponente (D) verleiht der Mischung vorzugsweise eine erniedrigte Einfriertemperatur, erhöhtes Formveränderungsvermögen, erhöhte elastische Eigenschaften, verringerte Härte und ggf. gesteigertes Haftvermögen.

10 Bevorzugte Weichmacher gemäß der Erfindung sind geruchlos, farblos, licht-, kälte- und wärmebeständig, nur wenig bis gar nicht hygroskopisch, wasserbeständig, nicht gesundheitsschädlich, schwer brennbar und möglichst wenig flüchtig, neutral reagierend, mit Polymeren und Hilfsstoffen mischbar und weisen ein gutes Gelierverhalten auf. Insbesondere sollen sie gegenüber den Komponenten A) und ggf. B) Verträglichkeit, Geliervermögen und weichmachende Wirksamkeit aufweisen.

15

Weiter sollen die erfindungsgemäß als Komponente D) einzusetzenden Verbindungen eine geringe Migration aufweisen, was insbesondere für Anwendungen der erfindungsgemäßen Formkörper im Lebensmittelbereich von Bedeutung ist.

20

Zu den besonders bevorzugten weichmachenden Komponenten D) gehören u.a. Dimethylsulfoxid, 1,3-Butandiol, Glyzerin, Ethylenglykol, Propylenglykol, Diglyzerid, Diglycolether, Formamid, N,N-Dimetylformamid, N-Methylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylactemid und/oder N,N'-Dimethylharnstoff.

25

Besonders vorteilhaft sind auch Polyalkyleneoxide, Glyzerinmono-, di-, oder triacetat, Sorbitol, oder andere Zuckeralkohole wie Erythrit, Saccharide wie Glycose, Fructose oder Saccharose sowie Zitronensäure und seine Derivate.

30 Die Komponente E) der erfindungsgemäßen Mischung ist optional. Es kann sich um

einen oder mehrere Stoffe handeln.

Zu üblichen Zuschlagstoffen oder Additiven gehören u.a. Füllstoffe, Gleitmittel, die von den unter D) genannten Weichmachern verschieden sind.

Flexibilisierungsmittel, Pigmentierungsmittel, Farbstoffe, Entformungsmittel und anderen.

Als Füllstoff geeignet sind beispielsweise synthetische Polymere, die nahezu in der Mischung löslich sind, wie etwa auf Milchsäure basierende Polymere wie ®Lacea der Mitsui, ®Resomer der Firma Boehringer Ingelheim sowie weitere Polymere auf der Basis von Milchsäure und artverwandte Polymere der Milchsäure der Firmen Wako Pure Chemical Industries Ltd., Medisorb So., Birmingham Polymers, Inc., Polysciences Inc., Purac Biochem BV, Ethicon, Cargill oder Chronopol, wobei einsichtig ist, daß diese Aufzählung nicht einer absoluten Vollständigkeit entsprechend kann, oder Blends von synthetischen Polymeren mit natürlichen Polymeren z.B. Mater-Bi der Fa. Novamont.

Weiter wird vorgeschlagen, mindestens einen anorganischen Füllstoff wie beispielsweise Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, SiO_2 , TiO_2 usw. zuzusetzen.

Zum Entfärben der Mischung eignen sich insbesondere organische oder anorganische Pigmente, besonders auch Perlglanzpigmente, die überwiegend auf Silikatsstrukturen basieren, und daher biokompatibel sind, also als unbedenklich für lebende Organismen und prinzipiell als eßbar einzustufen sind und in Mengen zwischen 0,001 und 10 Gewichtsteilen eingesetzt werden können.

Zur Verbesserung der Fliesseigenschaften eignen sich insbesondere tierisch oder pflanzliche Fette und/oder Lecithine, die vorzugsweise in hydrogenierter Form verwendet werden können, wobei diese Fette uns sonstigen Fettsäurederivate vorzugsweise einen Schmelzpunkt von größer 50°C aufweisen.

Die im Rahmen der Erfindung eingesetzte Dialdehydstärke wird durch Oxidation von Stärke erhalten. Dabei wird die C2-C3-Bindung in der Wiederholungseinheit, also dem Glycosebaustein, aufgespalten und zu je einer Aldehydgruppe oxidiert. Der Oxidationsgrad einer Dialdehydstärke beschreibt den prozentualen Anteil der auf diese Weise geöffneten Glucoseeinheiten zu der Gesamtzahl der vorliegenden Glucoseeinheiten, d.h. Oxidationsgrad (oxidierte Glukose-Wiederholungseinheiten in Stärke; Summe aller Glucoseeinheiten in Stärke, geöffnet und ungeöffnet) multipliziert mit 100.

Herstellungsmethoden werden u.a. im WO 95/12619 und in Starch Production Technology, J.A. Radley (Hrsg.), Appl. Sci. Barking (1976), S. 423 ff. beschrieben.

Es war besonders überraschend, daß gemäß der Erfindung Formkörper zugänglich sind, die nicht nur eine homogene Struktur aufweisen, sondern auch eine erhöhte Wasserbeständigkeit bei gleichzeitig guter Elastizität. Die Formkörper zeigen keine oder allenfalls eine geringfügige, untergeordnete Sprödigkeit. Die Zusammensetzungen lassen sich problemlos thermoplastisch z.B. durch Extrusion oder nach Methoden der Spritzgußtechnik verarbeiten. Sie sind physiologisch unbedenklich und können somit in unmittelbaren Kontakt mit Lebensmitteln treten.

Die erfindungsgemäße thermoplastische Formmasse läßt sich nach den bekannten Verarbeitungsverfahren zu Produkten verarbeiten. So kann sie z. B. in einem ersten Schritt granuliert oder pelletisiert werden.

Gegenstand der Erfindung ist somit auch ein Granulat, das durch Extrusion und Pelletisierung aus der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung erhältlich ist. Außerdem können entweder direkt oder durch erneutes thermoplastisches Verarbeiten eines sich thermoplastisch verhaltenden Granulats biologisch gut abbaubare Formteile oder Folien mit verbesserten mechanischen Eigenschaften erhalten werden. Schließlich gehört zur Erfindung insbesondere auch die Verwendung der thermoplastischen Mischungen zur Herstellung von Formteilen oder Folien.

Insgesamt decken die erfindungsgemäßen Produkte damit eine Vielzahl von Anwendungsmöglichkeiten ab. Hierzu gehören im einzelnen unter anderem Klebstoffadhäsive für Papier und Wellpappe, Formkörper, die durch Spritzguß hergestellt werden, vor allem Stäbe, Rohre, Flaschen, Kapseln, Granulate, Lebensmittelzusatzstoffe, Filme, als Überzüge oder freistehende Filme, auch als Lamine, vor allem Folien, Verpackungsmaterialien, Beutel, Retardmaterialien zur kontrollierten Freisetzung von Wirkstoffen im allgemeinen, insbesondere Pharmaka, Pestizide oder andere in der Agrikultur eingesetzte Wirkstoffe, Dünger, Aromastoffe etc. Dabei kann die Freigabe der aktiven Substanz aus Filmen, Folien, Preßlingen, Partikeln, Mikropartikeln, Stäbchen oder anderen Extrudaten oder sonstigen Formkörpern erfolgen.

Weitere bevorzugte Anwendungen umfassen Lebensmittelverpackungen, insbesondere Wurst- oder Käsehüllen, Absorber, Puder und dergleichen.

In einer besonderen Ausführungsform werden die thermoplastischen Mischungen gemäß der Erfindung zur Herstellung von Formkörpern zur kontrollierten Freigabe von Wirkstoffen, wie etwa Tabletten oder Dragées, verwendet.

Eine weitere zweckmäßige und besonders günstige Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung betrifft die Herstellung von Formkörpern, die sich zur Herstellung von massiven Formkörpern, Hohlkörpern oder Kombinationen davon eignen.

Noch eine herausragende Verwendung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Mischung ist in der Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Landwirtschaft angesiedelt.

In weiters besonderer Abwandlung sieht die Erfindung die Verwendung der thermoplastischen Mischung zur Herstellung von Folien zum Gebrauch in der Lebensmittelanwendung vor.

Noch eine spezielle erfindungsgemäße Verwendung der thermoplastischen Mischung liegt in der Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelumverpackung.

-5 Eine weiterhin ausgesprochen günstige Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung ergibt sich bei der Herstellung von Folien zum Gebrauch als Lebensmittelverpackung mit vollständigem Flächenkontakt zum Lebensmittel.

10 Schließlich ist auch eine Verwendung der thermoplastischen Mischung gemäß der Erfindung besonders vorteilhaft, bei der Flach- oder tubulare Folien zur Verwendung als Lebensmittelhüllen für Wurst und Käse hergestellt werden.

15 Außerdem bevorzugt ist im Rahmen der Erfindung die Verwendung der thermoplastischen als temporäre Schutzfilme für technische Gebrauchsgegenstände.

Die Erfindung wird durch folgende Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

20 Synthese von Dialdehydstärke

162g (1ml) einer Kartoffelstärke (Toffena der Fa. Südstärke) werden in 2l Wasser suspendiert und in ein 5l Reaktionsgefäß mit Rührer plaziert. 10,7g (0,05mol) Natriumperiodat (z.B. Aldrich) werden hinzuaddiert. Der Reaktionsansatz wird auf pH 3
25 bis 4 eingestellt. Die Lösung, die nach kurzer Zeit erhalten wird, wird für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Die gebildete oxidierte Stärke wird durch Fällung in einem Wasser-Ethanolgemisch separiert, bei etwa 40°C im Vakuum getrocknet. Entsprechend des eingesetzten Oxidationsmittels und der zugrundeliegenden Reaktionsgleichung ($1 \text{ CHOH-CHOH} + 1 \text{ IO}_4 = 1 \text{ CHO-CHO} + 1 \text{ IO}^3 + 1 \text{ H}_2\text{O}$) wird
30 ein Oxidationsgrad von 5% erhalten.

Beispiel 2

Synthese von Dialdehydstärke unter katalytischen Bedingungen

Im elektrochemischen Prozeß gemäß WO 97/12619 werden bei der Herstellung verschiedener Oxidationsgrade, d.h. verschiedene Dialdehydstärken, katalytische Mengen an Periodat eingesetzt. Eine entsprechende Apparatur und die Vorgehensweise ist in WO 95/12619; ausführlicher beschrieben. Es werden Oxidationsgrade in Abhängigkeit von der Reaktionsdauer mit Werten zwischen 30 und 85% eingestellt.

Beispiel 3

Herstellung eines thermoplastischen verarbeitbaren Blendgemisches aus einer Stärke und einer Dialdehydstärke mittels eines Knetaggregats

Die Verbindungen werden in einem handelsüblichen Knetaggregat hergestellt (Brabender Knetter). Das Knetaggregat wird auf 100°C geheizt. 30g Kartoffelstärke (Tofena der Fa. Südstärke) und 3g Dialdehydstärke (ca. 90% Oxidationsgrad, Fa. Aldrich) werden im Betriebszustand des Knetaggregats zugegeben. Anschließend werden 15g Wasser zugegeben und mit dem vorgelegten Polymer homogenisiert. Nach ca. 3 Minuten werden 9g Glyzerin hinzuaddiert. Nach weiteren 3 Minuten werden 0,3g Glyoxal (40%ige Lösung) in einem Guß dazugegeben. Nach weiteren 2 Minuten wird der Versuch beendet. Die thermoplastische Masse wird sofort entnommen. Es handelt sich um ein homogenes Produkt. Die aus diesem Material hergestellten Filme nach einem Preßverfahren sind transparent, sehr homogen und zeichnen sich durch hohe Flexibilität aus.

Beispiel 4

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus einer Stärke und einer Dialdehydstärke mittels eines Knetaggregats.

Der Versuch erfolgt wie in Beispiel 4 beschrieben. Das Knetaggregat wird auf 100°C geheizt. 50g Maisstärke (Maize Starch der Fa. National Starch) und 2,5g Dialdehydstärke (ca. 90% Oxidationsgrad, Fa. Aldrich) werden im Betriebszustand des Knetaggregats zugegeben. Es werden 25g Wasser zugegeben und mit dem vorgelegten Polymer homogenisiert. Nach ca. 3 Minuten werden 15g Glycerin hinzuaddiert. Nach weiteren 3 Minuten werden 0,5g Glyoxal (40%ige Lösung) in einem Guß dazugegeben. Nach weiteren 2 Minuten wird der Versuch beendet. Die thermoplastische Masse wird sofort entnommen. Das Produkt ist weiß und hart. Die aus diesem Material hergestellten Filme nach einem Preßverfahren sind homogen, flexibel und transparent bis opak.

Beispiel 5

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus einer Stärke und einer Dialdehydstärke mittels eines Knetaggregats.

Der Versuch erfolgt wie in Beispiel 4 beschrieben. Das Knetaggregat wird auf 100°C geheizt. 30g Kartoffelstärke (Toffena der Fa. Südstärke) und 6g Dialdehydstärke (ca. 70% Oxidationsgrad) werden im Betriebszustand des Knetaggregats zugegeben. Es werden 15g Wasser zugegeben und mit dem vorgelegten Polymer homogenisiert. Nach ca. 3 Minuten werden 12g Glycerin hinzuaddiert. Nach weiteren 2 Minuten wird der Versuch beendet. Die thermoplastische Masse wird sofort entnommen. Es handelt sich um ein flexibles, transparentes Produkt. Die aus diesem Material hergestellten Filme nach einem Preßverfahren zeichnen sich durch Flexibilität, eine hohe Homogenität und Transparenz aus.

Beispiel 6

Herstellung eines thermoplastisch verarbeitbaren Blendgemisches aus einer Stärke und einer Dialdehydstärke mittels eines Knetaggregats.

Der Versuch erfolgt wie in Beispiel 4 beschrieben. Das Knetaggregat wird auf 100°C geheizt. 30g einer kationischen Stärke (Cato 245 der Fa. National Starch) und 3g Dialdehydstärke (ca. 90% Oxidationsgrad Fa. Aldrich) werden im Betriebszustand des Knetaggregats zugegeben. Es werden 15g Wasser zugegeben und mit dem vorgelegten Polymer homogenisiert. Nach ca. 5 Minuten werden 9g Glyzerin hinzugefügt. Nach weiteren 5 Minuten wird der Versuch beendet. Die thermoplastische Masse wird sofort entnommen. Das Produkt ist weiß und homogen. Die aus diesem Material hergestellten Filme nach einem Preßverfahren sind transparent, leicht gelblich, homogen, flexibel und wirken leicht adhesive. Die Filmdicke liegt im Bereich von 120mm +/- 20mm.

Beispiel 7

Beschreibung der Herstellung der Folien mittels Preßtechnik aus thermoplastischen Materialien basierend auf Stärke.

Die thermoplastischen Formmassen werden zu Folien mittels der hier beschriebenen Preßtechnik weiterverarbeitet. Hierzu wird eine handelsübliche Presse der Fa. Schwabenthan (Polystat 300 S) verwendet. Die Presse wird auf 100°C vorgeheizt. Die Probenpräparation erfolgt in einer "Sandwich-Technik" zwischen zwei gewebeverstärkten Teflonfolien, die mit einem etwa 100mm dicken metallischen Rahmen auf Abstand gehalten werden. Etwa 2g der im Kneiter hergestellten Masse werden bei der Präparation in Mitte der unteren Folie plaziert. Die Probe wird 5 Minuten bei 100°C und einem Druck von 1t temperiert. Anschließend wird die Probe bei 100°C für 5 Minuten und einem Druck von 10t gepreßt. Dies entspricht einem Druck von 200 bar. Die Presse wird entlastet und die Probe wird an eine andere Presse zwecks Abkühlung überführt. Hierbei handelt es sich um eine wassergekühlte Presse der Fa. Robert Fuchs Hydraulische Maschinen und Werkzeuge. Während des Abkühlvorgangs über eine Zeit von 2 Minuten wird ein Druck von 50 bar angelegt.

Beispiels 8

Methode zur Bestimmung der Wasserbeständigkeit von Folien aus Biopolymeren und deren Mischungen.

5 Für die Untersuchung der Wasseraufnahme und des Quellverhaltens werden aus der zu untersuchenden Folie 1cm x 1cm große Flächen herausgeschnitten. Um die Vergleichbarkeit mit anderen Proben zu gewährleisten, ist darauf zu achten, daß besonders homogene Bereiche für die Untersuchung verwendet werden. Die beiden Folienstücke werden einmal bei Raumtemperatur (Wasserbad, 20°C, 4h) und einmal
10 bei erhöhter Temperatur (Wasserbad, 80°C, 2h) untersucht. Es ergibt sich somit folgendes Szenario:

- A) Folie 1: Wasserbad 20°C 4h
B) Folie 2: Wasserbad 80°C 2h.

15

Die Folienstücke werden anschließend auf einer abgestuften Skala von 0 bis 5 bewertet, wobei "0" der vollständigen Auflösung der Folie entspricht und "5" den Zustand bewertet, bei dem keine äußeren Einflüsse mit dem bloßen Auge zu erkennen
20 sind.

20

Tabelle I:

Vollständiges Bewertungsschema zur Beurteilung der Wasserbeständigkeit von Folien aus thermoplastischen Formmassen Dialdehydstärke enthaltend

25

Bewertungszahl	Beschreibung
-----------------------	---------------------

0	vollständige Auflösung der Folie
---	----------------------------------

1	Folie ist in kleine Flocken/Bröckchen zerfallen
---	---

2	gequollen, weich, milchig
---	---------------------------

3	weich, milchig
---	----------------

30

4	mit bloßen Auge gerade auszumachende Veränderung,
---	---

nicht gequollen, nicht milchig

5 keine äußeren Einflüsse mit dem bloßen Auge erkennbar.

Tabelle II:

Zusammenfassung und Beurteilung der Folien aus thermoplastischen Formmassen
5 Dialdehydstärke enthaltend

Stärke	Dialdehyd- stärke (%)	Wasser (%)	Glyzerin (%)	Glyoxal (%)	Zustand der Folie	A*	B*
Kartoffel	10	50	50	0	weich; elastisch; durch- scheinend	5	2
Kartoffel	10	50	50	10	weich; elastisch; trans- parent; leicht klebrig	4	1-2
10 Kartoffel	30	50	50	0	weich; flexibel; rissig; stabil	5	1
Kartoffel	30	50	50	10	weich; flexibel	5	1-2
Mais	10	30	15	0	braun; rissig; klebt zu- nächst an PTFE-Folie	5	2-3
Mais	30	30	15	0	weich; flexibel; stabil; braun	5	3
15 Mais	30	30	15	10	weich; flexibel; stabil; braun	5	3

Als Kartoffelstärke wurde die Marke Toffena der Fa. Südstärke eingesetzt.

Als Maisstärke wurde die Marke Maize Starch der Fa. National Starch eingesetzt.

Die Angabe von Glyoxal bezieht sich auf die Gewichtsprozentangabe einer 40%igen
20 wäßrigen Lösung.

A* Beurteilung der Wasserbeständigkeit nach 4h Raumtemperatur

B* Beurteilung der Wasserbeständigkeit nach 2h bei 80°C

Beispiel 9 (Vergleichsbeispiele)

Die thermoplastischen Formmassen ohne Dialdehydstärke wurden gemäß des Beispiels 3 und folgende, sowie die daraus geformten Folien entsprechend der Beschreibung unter Beispiel 7, hergestellt.

Tabelle III:

Zusammenfassung und Beurteilung der Folien aus thermoplastischen Formmassen ohne Dialdehydstärke

	Stärke	Dialdehyd- stärke	Wasser	Glyzerin	Glyoxal*	A*	B*
		(%)	(%)	(%)	(%)		
	Kartoffel 0			50	50	0	2 1
15	Kartoffel 0			50	50	10	2-3 1
	Mais	0		50	15	0	0-1 0-1
	Mais	0		30	15	10	1 0-1

Als Kartoffelstärke wurde die Marke Toffena der Fa. Südstärke eingesetzt.

20 Als Maisstärke wurde die Marke Maize Starch der Fa. National Starch eingesetzt.

Die Angabe von Glyoxal bezieht sich auf die Gewichtsprozentangabe einer 40%igen wäßrigen Lösung.

Beispiel 10

25

Herstellung einer thermoplastischen Stärkeblends aus Kartoffelstärke und Dialdehydstärke.

30 Zu 1kg Kartoffelstärke (Kartoffelmehl z.B. der Marke Toffena™ der Firma Südstärke) und 100g Dialdehydstärke (Fa. Aldrich, Oxidationsgrad ca. 90%) wird ein Gemisch

aus 300g Glyzerin und 1g Glyoxal (40%ige Lösung) gegeben. Das Gemisch wird manuell unter Beachtung der Sicherheitsvorschriften gemischt. Die auf diese Weise hergestellte Mischung kann direkt zur weiteren Verarbeitung an einem Extruder verwendet werden.

5 Der Versuch wird in einem Zweischneckenextruder durchgeführt (Haake Rheomex PTW 25/28p). Bei den verwendeten Schnecken handelt es sich um die Standardausführung der konischen Variante. Der Extruder ist mit vier variabel ansteuerbaren Heizelementen versehen. Die Soll-Verarbeitungstemperatur beträgt in allen vier Zonen 140°C. Die Temperaturverläufe werden on-line aufgezeichnet. Nach etwa 10 bis
10 20 Minuten sind die Ist-Verarbeitungstemperaturen in allen vier Zonen bei 120°C +/- 5°C. Die Massetemperatur an der Düse ist im Durchschnitt zehn Grad Celsius über der Temperatur der Heizelemente. Die Drehzahl beträgt 25 Umdrehungen pro Minute. Der Austritt des Extruders erfolgt durch eine sog. Breitschlitzdüse mit den Abmessungen 100mm Breite und 0,2mm Höhe (Höhenverstellbarkeit zwischen 0,2mm und
15 1,0mm).

Der Extruder wird stark überfüttert gefahren, d.h. am Einzug wird Substanz in ausreichender Menge zur Verfügung gestellt. Darüber hinaus wird mittels eines Stempels die permanente Zufuhr gewährleistet, so daß der Stofftransport möglichst
20 gleichmäßig erfolgt. Der Stempel besteht aus hochleistungsfähigem Kunststoff (wahlweise Holz), um den Metallabrieb eines entsprechenden Werkzeuges auszuschließen.

Nach einer Vorlaufzeit von 10 Minuten tritt das Extruder zunächst milchig trüb aus
25 der Düse aus. Anfangs ist der extrudierte Film sehr flexibel. Nach kurzer Zeit erstarrt der Film an der Luft. Er wird durch ein nachgeschaltetes Transportband weiterbefördert. Es kann bei dem Vorhandensein von Fehlstellen zum Abbrechen des extrudierten Bands kommen. Der extrudierte Film ist im warmen Zustand dehnbar, jedoch nimmt diese Eigenschaft mit dem Abkühlvorgang zusehends ab.

Patentansprüche

1. Thermoplastische Mischung auf Stärkebasis zur Herstellung von biologisch
abbaubaren Formkörpern mit verbesserten mechanischen Eigenschaften,
erhältlich durch Bereitstellen und Mischen von
- A) 100 Gew.-Teilen einer rechnerisch auf einen Wassergehalt von Null
Prozent korrigierten beliebigen nativen, und / oder chemisch modifi-
zierten, fermentativen, rekombinanten und/oder durch Biotransfor-
mation hergestellten Stärke und/oder von Derivaten der genannten
Stärken;
- B) 1 - 100 Gew.-Teilen Dialdehydstärke, die einen Oxidationsgrad von
mehr als 30% aufweist und keine Jod-Stärke-Reaktion (Blaufär-
bung) zeigt;
- C) Wasser in einer Menge von 1 Gew.-Teile bis 100 Gew.-Teil;
- D) mindestens einem Weichmacher in einer Menge im Bereich von 2
Gew.-Teilen bis zur Hälfte der Summe der Gewichtsteile A) und B);
- E) ggf. weitere Biopolymere
- F) ggf. bis zu (A) und (B)) Gewichtsteile weiterer üblicher Zusätze;
wobei das Mischen der Komponenten A bis F unter Einbringung
von thermischer und mechanischer Energie in die thermoplastische
Mischung erfolgt.
2. Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als weiteres
Biopolymer Proteine enthält.
3. Mischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als
Weichmacher von Aldosen und/oder Ketosen abgeleitete Polyhydroxycar-
bonsäuren bzw. deren Lactone enthält.
4. Mischung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Weich-
macher Gluconsäure bzw. Gluconsäurelacton enthalten.

5. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dialdehydstärke einen Oxidationsgrad von 70 bis 95% aufweist.
- 5 6. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil an Dialdehydstärke 60 bis 95 bzw. 65 bis 85 Gewichtsteile.
7. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie destrukturierte Stärke enthält.
- 10 8. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie hydrolytisch abgebaute Stärke enthält.
9. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie chemisch modifizierte Stärke enthält.
- 15 10. Mischung nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6 und 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie kationisch oder anionisch modifizierte Stärke enthält.
- 20 11. Verfahren zur Herstellung von Zusammensetzungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man Dialdehydstärke, Stärke und/oder modifizierte Stärke sowie ggf. weitere Biopolymere, Wasser und einen oder mehrere Weichmacher sowie ggf. weitere Zusatzstoffe vermengt, in thermoplastischen Zustand homogenisiert und ggf. einen Teil des Wassers entfernt.
- 25 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man das Homogenisieren in einem Extruder vornimmt.
- 30

13. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß man das Homogenisieren in der Schmelze vornimmt.
14. Verwendung der Zusammensetzungen nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 14 zur Herstellung von Formkörpern.
- 5 15. Verwendung nach Anspruch 14 zur Herstellung von Verpackungen für Lebensmittel oder Pharmazeutika.
- 10 16. Verwendung nach Anspruch 10 zur Herstellung von Wursthäuten.
17. Verwendung nach Anspruch 14 zur Herstellung von Formkörpern zur kontrollierten Abgabe von Wirkstoffen.
- 15 18. Verwendung nach Anspruch 14 zur Herstellung temporärer Überzüge für technische Gegenstände.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03921

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08L3/10 C08L3/02 C08L3/12 C08L3/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08L C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 397 834 A (JANE JAY-LIN ET AL) 14 March 1995 cited in the application see claims 1-3, 7-9, 15; examples 1-3, 6 ---	1, 2, 5, 6, 9
A	EP 0 599 535 A (CERESTAR HOLDING BV) 1 June 1994 cited in the application see page 3, line 26-44; claim 1; example 3 ---	1-10
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 26, 25 June 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 207201, XP002083060 see abstract	1-10
A	& JP 53 147237 A (FUJI DENKI KOGYO ET AL.) 21 December 1978 ---	1-10
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 November 1998

Date of mailing of the international search report

01/12/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Radke, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/03921

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication where appropriate of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP 0 530 987 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 10 March 1993 see column 3, line 2-21; claim 4 -----</p>	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/03921

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5397834	A	14-03-1995	NONE	
EP 0599535	A	01-06-1994	FI 935221 A	25-05-1994
			JP 6234882 A	23-08-1994
			NO 934232 A	25-05-1994
			US 5428150 A	27-06-1995
EP 0530987	A	10-03-1993	JP 5039381 A	19-02-1993
			US 5444107 A	22-08-1995

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03921

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08L3/10 C08L3/02 C08L3/12 C08L3/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08L C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehorende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 397 834 A (JANE JAY-LIN ET AL) 14. März 1995 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-3, 7-9, 15; Beispiele 1-3, 6	1, 2, 5, 6, 9
A	EP 0 599 535 A (CERESTAR HOLDING BV) 1. Juni 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 3, Zeile 26-44; Anspruch 1; Beispiel 3	1-10

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

3. November 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

01/12/1998

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Radke, M

INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03921

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 90, no. 26, 25. Juni 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 207201, XP002083060 siehe Zusammenfassung	1-10
A	& JP 53 147237 A (FUJI DENKI KOGYO ET AL.) 21. Dezember 1978 ---	1-10
A	EP 0 530 987 A (MITSUI TOATSU CHEMICALS) 10. März 1993 siehe Spalte 3, Zeile 2-21; Anspruch 4 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/03921

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5397834 A	14-03-1995	KEINE	
EP 0599535 A	01-06-1994	FI 935221 A	25-05-1994
		JP 6234882 A	23-08-1994
		NO 934232 A	25-05-1994
		US 5428150 A	27-06-1995
EP 0530987 A	10-03-1993	JP 5039381 A	19-02-1993
		US 5444107 A	22-08-1995